

## HIGH HARDNESS TUNGSTEN-BASED SINTERED MATERIAL HAVING FINE-GRAINED STRUCTURE AND SUITABLE FOR USE AS DIE FOR HOT PRESS MOLDING OF OPTICAL GLASS LENS

**Publication number:** JP2005240063

**Publication date:** 2005-09-08

**Inventor:** YO SEKIHIN; OTSUKI MASATO

**Applicant:** MITSUBISHI MATERIAL CMI KK

**Classification:**

**- international:** C03B11/00; B22F5/00; C22C1/04; C22C1/05;  
C22C27/04; C22C1/05; C03B11/00; B22F5/00;  
C22C1/04; C22C1/05; C22C27/00; C22C1/05; (IPC1-7):  
C22C27/04; B22F5/00; C03B11/00; C22C1/04;  
C22C1/05

**- European:**

**Application number:** JP20040047597 20040224

**Priority number(s):** JP20040047597 20040224

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2005240063

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high hardness W-based sintered material having a fine-grained structure and suitable for use as a die for hot press molding of an optical glass lens.

**SOLUTION:** The W-based sintered material for a die for hot press molding of an optical glass lens is composed of a sintered compact of a green compact which has a composition consisting of, by mass, 0.1 to 1% Ni, 0.1 to 1% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05 to 0.5% VC and the balance W and further containing, if necessary, 0.01 to 0.5% Co. Moreover, the sintered material has a structure in which W grains are bound to each other by sintering and fine Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains are dispersedly distributed in the grain boundaries of the W grains and, further, the maximum grain size of the W grains is ≤20 [μ]m.

**COPYRIGHT:** (C)2005,JPO&NCIP

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-240063

(P2005-240063A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005. 9. 8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 2 2 C 27/04

C 2 2 C 27/04

1 O 1

4 K O 1 8

B 2 2 F 5/00

B 2 2 F 5/00

F

C O 3 B 11/00

C O 3 B 11/00

N

C 2 2 C 1/04

C 2 2 C 1/04

D

C 2 2 C 1/05

C 2 2 C 1/05

E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-47597 (P2004-47597)

(22) 出願日 平成16年2月24日 (2004. 2. 24)

(71) 出願人 594111292

三菱マテリアルシーエムアイ株式会社

静岡県裾野市千福4-6番地の1

(74) 代理人 100076679

弁理士 富田 和夫

(74) 代理人 100094824

弁理士 鴨井 久太郎

(72) 発明者 楊 積彬

静岡県裾野市千福4-6-1 三菱マテリア

ルシーエムアイ株式会社内

(72) 発明者 大槻 真人

静岡県裾野市千福4-6-1 三菱マテリア

ルシーエムアイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いるのに適した細粒組織を有する高硬度タングステン系焼結材料

(57) 【要約】

【課題】 光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いるのに適した細粒組織を有する高硬度W系焼結材料を提供する。

【解決手段】 光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型用W系焼結材料が、質量％で、N i : 0. 1～1％、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0. 1～1％、V C : 0. 05～0. 5％、さらに必要に応じて、C o : 0. 01～0. 5％、W : 残り、からなる配合組成を有する圧粉体の焼結材で構成され、かつ、W粒相互が焼結結合すると共に、微細なY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒が前記W粒の粒界に分散分布し、さらに前記W粒の最大粒径が20 μ m以下である組織を有する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

質量%で、Ni : 0.1～1質量%、  
酸化イットリウム : 0.1～1質量%、  
炭化バナジウム : 0.05～0.5質量%、  
タングステン : 残り、

からなる配合組成を有する圧粉体の焼結材で構成され、かつ、タングステン粒相互が焼結結合すると共に、微細な酸化イットリウム粒が前記タングステン粒の粒界に分散分布し、さらに前記タングステン粒の最大粒径が光学顕微鏡による観察で $20\mu\text{m}$ 以下である組織を有することを特徴とする、光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いるのに適した細粒組織を有する高硬度タングステン系焼結材料。

## 【請求項2】

質量%で、Ni : 0.1～1質量%、  
酸化イットリウム : 0.1～1質量%、  
炭化バナジウム : 0.05～0.5質量%、  
Co : 0.01～0.5%、  
タングステン : 残り、

からなる配合組成を有する圧粉体の焼結材で構成され、かつ、タングステン粒相互が焼結結合すると共に、微細な酸化イットリウム粒が前記タングステン粒の粒界に分散分布し、さらに前記タングステン粒の最大粒径が光学顕微鏡による観察で $20\mu\text{m}$ 以下である組織を有することを特徴とする、光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いるのに適した細粒組織を有する高硬度タングステン系焼結材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、珪弗化ガラスなどの腐食性のきわめて強いガラスや高温成形を必要とする石英ガラスなどに対してすぐれた耐腐食性を示すと共に、熱伝導性（放熱性）にもすぐれ、さらに低い熱膨張係数を有し、したがって例えば各種の電子・電気機器や光学装置などに装着されている光機能装置の部品である光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いられているタングステン（以下、Wで示す）系焼結材料の改良に係り、細粒組織を有する高硬度W系焼結材料に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、上記光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型には、

- (a) 耐ガラス腐食性
- (b) 熱伝導性（放熱性）
- (c) 低熱膨張係数

などの特性が要求されることから、これらの特性を具備したW系焼結材料、すなわち、

- (a) 融点： $1800\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 、
- (b) 熱伝導率： $90\sim 150\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、
- (c) 熱膨張係数： $4.5\sim 5.5\times 10^{-6}/\text{K}$ 、

を有するW系焼結材料が用いられている。

また、上記W系焼結材料が、質量%で（以下、%は質量%を示す）、

Ni : 0.2～0.8%、  
W : 残り、

からなる配合組成を有する圧粉体の焼結材で構成され、かつ、W粒相互が焼結結合すると共に、前記W粒の粒径が光学顕微鏡による観察で $40\mu\text{m}$ 以上である組織を有し、この結果として圧壊強度で $700\sim 850\text{MPa}$ の強度およびビッカース硬さ（HV）で $250\sim 290$ の硬さを有することも知られている。

## 【特許文献1】 特開2003-239034

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

近年の光学ガラスレンズの熱間プレス成形装置の高性能化および自動化はめざましく、一方でプレス成形に対する省力化および省エネ化、さらに低コスト化の要求は強く、これに伴い、前記熱間プレス成形装置の構造部材である熱間プレス成金型の使用寿命の一段の延命化が強く望まれているが、上記の従来W系焼結材料製熱間プレス成金型では、これらの要望に十分満足に対応できるものでないのが現状である。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

そこで、本発明者らは、上述のような観点から、上記の光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いられているW系焼結材料に着目し、これらのすぐれた特性を損なうことなく、使用寿命の一段の延命化を可能とするW系焼結材料を開発すべく、研究を行った結果、

Ni : 0.1~1%、

酸化イットリウム（以下、 $Y_2O_3$ で示す） : 0.1~1%、

炭化バナジウム（以下、VCで示す） : 0.05~0.5%、

さらに必要に応じて、

Co : 0.01~0.5%、

W : 残り、

からなる配合組成を有する圧粉体の焼結材で構成されたW系焼結材料は、上記の従来W系焼結材料のもつ融点、熱伝導率、および熱膨張係数に相当する高融点、高熱伝導率、および低熱膨張係数、すなわち、

(a) 融点 : 1800~2000℃、

(b) 熱伝導率 : 90~150 W/m·K、

(c) 熱膨張係数 :  $4.5 \sim 5.5 \times 10^{-6} / K$ 、

を有すると共に、W粒相互が焼結結合すると共に、微細な $Y_2O_3$ 粒が前記W粒の粒界に分散分布した組織を有し、さらに、従来W系焼結材料では前記W粒の最大粒径が光学顕微鏡による観察で上記の通り40  $\mu m$ 以上（以下、粒径は光学顕微鏡による観察で測定した結果を示す）で、かつ強度が圧壊強度で700~850 MPa、硬さがHvで250~290であったものが、 $Y_2O_3$ およびVCによるW粒成長抑制作用でW粒個々の粒径が最大粒径で20  $\mu m$ 以下となると共に、必要に応じて含有されるCo成分による一段のW粒成長抑制作用と相俟って、強度が圧壊強度で1000~1500 MPa、硬さもHv : 400~500に向上したものになり、したがって、この結果のW系焼結材料で構成した熱間プレス成形金型は、特に腐食性のきわめて強い珪弗化ガラスや、さらに1100℃以上の高い成形温度を必要とする石英ガラスなどで構成された光学ガラスレンズの熱間プレス成形に用いた場合にもすぐれた性能を長期に亘って発揮し、使用寿命の一段の延命化が可能となる、という研究結果を得たのである。

## 【0005】

この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、

Ni : 0.1~1%、

$Y_2O_3$  : 0.1~1%、

VC : 0.05~0.5%、

さらに必要に応じて、

Co : 0.01~0.5%、

W : 残り、

からなる配合組成を有する圧粉体の焼結材で構成され、かつ、W粒相互が焼結結合すると共に、微細な $Y_2O_3$ 粒が前記W粒の粒界に分散分布し、さらに前記W粒の最大粒径が20  $\mu m$ 以下である組織を有する、光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いるのに適した細粒組織を有する高硬度W系焼結材料に特徴を有するものである。

## 【0006】

つぎに、この発明のW系焼結材料の組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

## ( a ) Ni

Niには、圧粉体中でW粉末の表面を被覆する状態で存在して、焼結性を著しく向上させ、W系焼結材料の強度向上に寄与する作用があるが、その配合割合が0.1%未満では焼結性が不十分で所望の強度を確保することができず、一方その配合割合が1%を越えると耐ガラス腐食性に低下傾向が現れ、金型キャビティ表面の荒れの原因となることから、その配合割合を0.1～1%、望ましくは0.2～0.7%と定めた。

## 【0007】

( b )  $Y_2O_3$ 

$Y_2O_3$ は、焼結時にVCとの共存でW粒の粒成長を抑制し、焼結後にW粒の粒界に微粒の状態分散分布して、前記W粒個々の最大粒径を $20\mu m$ 以下に抑制し、もって硬さおよび強度を向上させる作用があるが、その配合割合が0.1%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その配合割合が1%を越えるとW粒粒界の $Y_2O_3$ 微粒に凝集傾向が現れ、これが強度低下の原因となることから、その配合割合を0.1～1%、望ましくは0.2～0.7%と定めた。

## 【0008】

## ( c ) VC

VCには、上記の通り $Y_2O_3$ との共存において、焼結時のW粒の粒成長を抑制し、前記W粒の最大粒径を $20\mu m$ 以下に抑制する作用があるが、その配合割合が0.05%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その配合割合が0.5%を越えるとW粒粒界に分散分布するようになり、強度低下の原因となることから、その配合割合を0.05～0.5%、望ましくは0.1～0.3%と定めた。

## 【0009】

( d ) Coには、W粒の粒界強度を向上させ、もって材料の強度向上に寄与する作用があるので、必要に応じて配合するが、その配合割合が0.01%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その配合割合が0.5%を越えるとW粒粒界の耐ガラス腐食性に低下傾向が現れ、金型キャビティ表面の荒れの原因となることから、その配合割合を0.01～0.5%、望ましくは0.05～0.3%と定めた。

## 【0010】

なお、この発明のW系焼結材料の製造に際しては、原料粉末として、

( a ) 例えば99%以上の純度をもった硝酸ニッケル粉末や塩酸ニッケル粉末、あるいは硫酸ニッケル粉末、さらに必要に応じて硝酸コバルト粉末などの所定量を、アセトンや純水などの溶媒中に完全に溶解した状態で、例えば $0.5\sim 3\mu m$ の平均粒径をもったW粉末に配合して、スラリーとし、これを混合機で混練、乾燥させて、所定量の硝酸ニッケル、塩酸ニッケル、あるいは硫酸ニッケルなどで表面が被覆された被覆W粉末とし、

( b ) ついで、上記の被覆W粉末を、例えば水素雰囲気中、温度： $800^{\circ}C$ に1時間保持の加熱処理を施して、表面の硝酸ニッケル、塩酸ニッケル、あるいは硫酸ニッケルなどを熱分解する、

以上( a ) および( b ) により調製された表面がNiで被覆されたNi被覆W粉末を用いるのが望ましい。

## 【発明の効果】

## 【0011】

この発明のW系焼結材料は、W粒相互が焼結結合すると共に、微細な $Y_2O_3$ 粒が前記W粒の粒界に分散分布し、さらに前記W粒の最大粒径が $20\mu m$ 以下である組織を有し、この結果として、

( a ) 融点： $1800\sim 2000^{\circ}C$ 、

( b ) 熱伝導率： $90\sim 150W/m\cdot K$ 、

( c ) 熱膨張係数： $4.5\sim 5.5\times 10^{-6}/K$ 、

( d ) 圧壊強度： $1000\sim 1500MPa$ 、



( e ) ビッカース硬さ ( H v ) : 4 0 0 ~ 5 0 0 、  
を有するようになるので、このW系焼結材料で構成した熱間プレス成形金型は、特に腐食性のきわめて強い珪弗化ガラスや、さらに1100℃以上の高い成形温度を必要とする石英ガラスなどで構成された光学ガラスレンズの熱間プレス成形でも、すぐれた性能を長期に亘って発揮し、使用寿命の一段の延命化をもたらすものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

つぎに、この発明のW系焼結材料を実施例により具体的に説明する。

【実施例】

【0013】

( a ) まず、純度：99.6%の硝酸ニッケル水和物 { 分子式 :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  } 粉末、さらに必要に応じて硝酸コバルト水和物粉末の所定量をアセトン中に溶解し、2.5 $\mu\text{m}$ の平均粒径をもったW粉末に配合して、スラリーとし、これを混合機で混練、乾燥させて、所定量の硝酸ニッケルで表面が被覆された被覆W粉末とし、

( b ) ついで、上記の被覆W粉末を、水素雰囲気中、温度：800℃に1時間保持の加熱処理を施して、表面の硝酸ニッケルを熱分解することにより、表面がNiで被覆されたNi被覆W粉末を形成し、

( c ) これにいずれも1 $\mu\text{m}$ の平均粒径をもった $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末およびVC粉末の所定量を配合して、表1に示される配合組成に調製し、

( d ) つぎに、これをアセトン溶媒を用いてボールミル中にて48時間湿式混合し、乾燥した後、これをゴム鋳型に充填し、150MPaの静水圧にてプレス成形して、直径：50mm×高さ：40mmの寸法をもった成形体を形成し、この成形体に、水素雰囲気中、900℃に5時間保持の条件での予備焼結、および水素雰囲気中、1450℃に1時間保持の条件での本焼結、さらに温度：1300℃、圧力：100MPaの条件での熱間静水圧プレス処理を施して、直径：40mm×長さ：32mmの寸法をもったW系焼結材料の金型素材とし、

( e ) これら金型素材のそれぞれ2個を1対の上下コア型とし、このうちの下コア型の上面に直径：38mm×中心部深さ：5mmの曲面キャビティを形成し、一方上コア型の下面は平面のままとし、これら両上下コア型の曲面を $R_{\text{max}} : 0.05\mu\text{m}$ 以下の面粗度に研磨することにより本発明W系焼結材料製の光学ガラスレンズ熱間プレス成形金型（以下、本発明金型という）1~20、並びに上記の従来W系焼結材料に相当する配合組成のW系焼結材料で構成された光学ガラスレンズ熱間プレス成形金型1（以下、比較金型1という）、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末およびVC粉末のうちのいずれかを配合しない配合組成のW系焼結材料で構成された光学ガラスレンズ熱間プレス成形金型2, 3（以下、比較金型2, 3という）、および $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末およびVC粉末のうちのいずれかの配合割合がこの発明の範囲から高い方に外れた配合組成のW系焼結材料で構成された光学ガラスレンズ熱間プレス成形金型4, 5（以下、比較金型4, 5という）をそれぞれ製造した。

【0014】

なお、この結果得られた本発明金型1~20および比較金型1~5を構成するW系焼結材料の融点、熱伝導率、および熱膨張係数を測定したところ、いずれも1800~2000℃の範囲内の所定の高融点、90~150W/m・Kの範囲内の所定の高熱伝導率、および $4.5 \sim 5.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ の範囲内の所定の低熱膨張係数を示し、さらに、圧壊強度およびビッカース硬さを測定したところ、表1に示される結果を示した。また、その組織を、光学顕微鏡（400倍）を用いて観察し、W粒の最大粒径を測定したところ、同じく表1に示される結果を示し、さらに本発明金型1~20を構成するW系焼結材料は、いずれもW粒相互が焼結結合した組織を示し、かつ微細な $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粒が前記W粒の粒界に沿って均一に分散分布した組織を示した。

【0015】

つぎに、これらの各種の金型を用いて、ガラスレンズ素材であるゴブ：石英ガラス、前記ゴブの1個当たりの容量：0.2cm<sup>3</sup>、前記ゴブの加熱温度：1200℃、プレス成

形圧力：10MPa、プレス成形速度：6個／時間の条件で光学ガラスレンズのプレス成形を行ない、コア型曲面の面粗度がRmax：0.06 $\mu$ mに達するまでのレンズ成形個数を測定した。この測定結果を同じく表1に示した。

【0016】

【表1】

種 別	W系焼結材料の配合組成(質量%)						W粒の 最大 粒径 ( $\mu$ m)	圧壊 強度 (MPa)	Hv	レンズ 成形 個数 (個)
		Ni	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VC	Co	W				
本 発 明 金 型	1	0.1	0.5	0.2	—	残	3.5	1050	456	400
	2	0.2	0.5	0.2	—	残	3.7	1130	452	442
	3	0.5	0.5	0.2	—	残	4.6	1320	478	514
	4	0.7	0.5	0.2	—	残	10.5	1350	430	390
	5	1	0.5	0.2	—	残	12.6	1370	425	380
	6	0.5	0.1	0.2	—	残	7.8	1140	459	425
	7	0.5	0.2	0.2	—	残	5.7	1180	462	460
	8	0.5	0.7	0.2	—	残	3.2	1020	470	433
	9	0.5	1	0.2	—	残	3.1	1015	475	380
	10	0.5	0.5	0.05	—	残	7.6	1120	464	490
	11	0.5	0.5	0.1	—	残	5.9	1230	480	476
	12	0.5	0.5	0.3	—	残	2.5	1210	490	453
	13	0.5	0.5	0.5	—	残	2.1	1100	495	420
	14	0.5	0.5	0.2	0.01	残	2.0	1400	490	450
	15	0.5	0.5	0.2	0.05	残	2.1	1420	492	496
	16	0.5	0.5	0.2	0.1	残	2.6	1450	487	490
	17	0.5	0.5	0.2	0.2	残	3.1	1440	476	475
	18	0.5	0.5	0.2	0.3	残	2.4	1420	486	468
	19	0.5	0.5	0.2	0.5	残	2.3	1390	493	464
比 較 金 型	1	0.5	※—	※—	※—	残	45	870	285	120
	2	0.5	※ —	0.2	—	残	26	800	290	80
	3	0.5	0.5	※ —	—	残	25	1250	350	326
	4	0.5	※ 1.15	0.2	—	残	8.5	795	420	95
	5	0.5	0.5	※ 0.7	—	残	4.3	870	450	246

(表中、※印は本発明範囲外を示す)

【0017】

表1に示される結果から、本発明金型1～20は、いずれもY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末および／またはVC粉末の配合がないW系焼結材料からなる比較金型1～3に比して、W粒が著しく微細な細粒組織を有し、これによって強度および硬さも相対的にきわめて高く、耐ガラス腐食性にすぐれ、かつ高融点、高熱伝導性(高放熱性)、および低熱膨張係数を具備することと相俟って、1100℃以上の高い成形温度を必要とする石英ガラスの加熱プレス成形においても、良好なキャビティ面を長期に亘って保持し、一段と長い使用寿命を示すことが明らかであり、一方Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末およびVC粉末のうちのいずれか、または両方を配合しない配合組成のW系焼結材料で構成された比較金型1～3ではW粒の最大粒径が40 $\mu$ m以

上になり、十分な強度および硬さの確保は困難であることから、コア型曲面の摩耗進行が速く、また $Y_2O_3$ 粉末またはVC粉末の配合割合がこの発明の範囲から高い方に外れた配合組成のW系焼結材料で構成された比較金型4, 5では、W粒の粒界に $Y_2O_3$ 粒またはVC粒が凝集するようになって、強度が低下するばかりでなく、表面硬さに著しいバラツキが生じ、コア型曲面の石英ガラスゴブによる摩耗が不均一になり、これらの場合いずれもコア型曲面の面粗さが低下し、比較的短い使用寿命しか示さないことが明白である。

上述のように、この発明のW系焼結材料製光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型は、例えば比較的腐食性の弱い珪酸ガラスや硼化ガラスなどを用いた光学ガラスレンズの熱間プレス成形は勿論のこと、特に腐食性の強い珪弗化ガラスなどの加熱プレス成形、さらに1100℃以上の高い成形温度を必要とする石英ガラスなどの加熱プレス成形においても、すぐれた性能を長期に亘って発揮し、長い使用寿命を示すものであるから、光学ガラスレンズの熱間プレス成形装置の高性能化および自動化、さらに熱間プレス成形に対する省力化および省エネ化、さらに低コスト化の要求に十分満足に対応できるものである。



F ターム(参考) 4K018 AA20 AB01 AB02 AC01 BA09 BA11 BB04 BC12 BC21 CA02  
CA11 DA11 DA21 DA33 EA12 FA01 FA06 HA03 KA18 KA58